

PCT/JP 03/00956

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

31.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 2月 8日

出願番号
Application Number:

特願2002-032558

[ST.10/C]:

[JP2002-032558]

出願人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

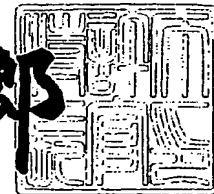
RECEIVED
21 FEB 2003
WIPC

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2002年12月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3096577

【書類名】 特許願

【整理番号】 P153953

【提出日】 平成14年 2月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D301/12

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 広田 将司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 萩谷 弘寿

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 エポキシド類の製造法
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タングステン金属、モリブデン金属、タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物触媒と、三級アミン類、三級アミノキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、リン酸類の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることを特徴とするエポキシド類の製造法。

【請求項 2】

第IIIb族元素が、ホウ素である請求項 1 に記載のエポキシド類の製造法。

【請求項 3】

第IVb族元素が、炭素である請求項 1 に記載のエポキシド類の製造法。

【請求項 4】

第Vb族元素が、リンである請求項 1 に記載のエポキシド類の製造法。

【請求項 5】

第VIb族元素が、酸素または硫黄である請求項 1 に記載のエポキシド類の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシド類の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ化合物は、樹脂をはじめとする各種化学製品およびその合成中間体等として重要な化合物であり、その製造法としては、例えばオレフィン類を、m-

クロロ過安息香酸、過酢酸等の過酸やtert-ブチルヒドロペルオキシド等の有機化酸化物を用いて酸化する方法が知られているが、比較的高価で、取扱いに注意を要する過酸や有機過酸化物を用いており、また反応後の後処理も面倒であるため、過酸や有機過酸化物を用いない製造法の開発が望まれていた。

【 0 0 0 3 】

一方で、過酸化水素は、安価で、取扱いが容易で、しかも反応後には無害な水となる、クリーンで優れた酸化剤として近年注目を集めており、オレフィン類と過酸化水素を反応させて、エポキシ化合物を製造する方法が種々報告されている。例えば特表平11-512335号公報には、ジメチルオクタデシルアミノキシドをリガンドとするタングステンペルオキソ錯体触媒を用い、シクロオクテンと過酸化水素を反応させて、シクロオクテンオキシドを製造する実施例が記載されている。しかしながら、溶媒として、環境面および労働安全衛生面で問題のあるクロロホルムを用いているため、環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いずに、オレフィン類からエポキシド類を製造する方法の開発が望まれていた。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況のもと、本発明者らは、環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いなくても、オレフィン類から、エポキシド類を製造することができる方法について、鋭意検討したところ、タングステン金属、モリブデン金属、タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物と、三級アミン類、三級アミノキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種に加え、リン酸類の共存下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることにより、環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いなくても、エポキシド類を製造することができることを見だし、本発明に至った。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、タングステン金属、モリブデン金属、タングステンと第II Ib族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物触媒と、三級アミン類、三級アミノキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、リン酸類の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることを特徴とするエポキシド類の製造法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

まず、本発明に用いられるオレフィン類について説明する。オレフィン類としては、その分子内に一つ以上のオレフィン性炭素-炭素二重結合を有する化合物であればよく、該二重結合を形成する二つの炭素原子は、水素原子のほか、例えばアルキル基、アリール基、アラルキル基、シリル基、ハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。

【0007】

アルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基が挙げられる。かかるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基等のアルコキシ基、トリメチルシリル基等のシリル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

【0008】

アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、かかるアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば前記アルキル基、例えば前記アルコキシ基、例えば前記シリル基、例えば前記ハロゲン原子、例

例えばアセチル基、プロピオニル基等のアシル基等が挙げられ、かかる置換基で置換されたアリール基としては、例えば2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-ブロモフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルフェニル基等が挙げられる。

【0009】

置換されていてもよいアラルキル基としては、前記置換されていてもよいアルキル基と前記置換されていてもよいアリール基とから構成されるものが挙げられ、例えばベンジル基、フェニルエチル基、4-フルオロベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-クロロベンジル基等が挙げられる。

【0010】

シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等のトリアルキルシリル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0011】

また、オレフィン性炭素-炭素二重結合を構成する炭素原子の置換基が一緒になって、環構造の一部を形成していてもよく、環構造としては、例えばシクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロドデカン環等が挙げられる。もちろんかかる環構造は、前記アルキル基、前記アルコキシ基、前記シリル基、前記ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0012】

かかるオレフィン類としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、3,3-ジメチル-1-ブテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシ

クロヘキサン、アリルシクロヘキサン、スチレン、4-(tert-ブチル)スチレン、アリルベンゼン、4-メトキシスチレン、サフロール、オイゲノール、3,4-ジメトキシ-1-アリルベンゼン等の一置換オレフィン、

【0013】

例えば2-ブテン、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、2-メチル-1-ヘキセン、3-ヘキセン、2-ヘプテン、2-メチル-1-ヘプテン、3-ヘプテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、2-ノネン、2-メチル-2-ノネン、3-ノネン、4-ノネン、5-デセン、2-メチル-1-ウンデセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、メチレンシクロヘキサン、 β -メチルスチレン、スチルベン、イソサフロール、イソオイゲノール、 β -ピネン、ノルボルネン等の二置換オレフィン、

【0014】

例えば2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、2-メチル-2-ヘプテン、1-メチルシクロペンテン、1-メチルシクロヘキセン、1-(tert-ブチル)-シクロヘキセン、1-イソプロピルシクロヘキセン、2-カレン、3-カレン、 α -ピネン等の三置換オレフィン、例えば2,3-ジメチル-2-ブテン、2,3,4-トリメチル-2-ペンテン等の四置換オレフィン等が挙げられる。

【0015】

かかるオレフィン類の中には、幾何異性体や光学異性体が存在するものがあるが、本発明には、単独の幾何異性体や光学異性体を用いてもよいし、幾何異性体の混合物や光学異性体の混合物を用いてもよい。

【0016】

続いて、タングステン金属、モリブデン、タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種（以下、金属化合物と略記する。）と過酸化水素

とを反応せしめてなる金属酸化物について説明する。

【 0 0 1 7 】

タングステンと第IIIb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えばホウ化タングステン等が、タングステンと第IVb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば炭化タングステン、ケイ化タングステン等が、タングステンと第Vb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えばチッ化タングステン、リン化タングステン等が、タングステンと第VIb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば酸化タングステン、タングステン酸、硫化タングステン等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

モリブデンと第IIIb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えばホウ化モリブデン等が、モリブデンと第IVb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えば炭化モリブデン、ケイ化モリブデン等が、モリブデンと第Vb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えばチッ化モリブデン、リン化モリブデン等が、モリブデンと第VIb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えば酸化モリブデン、モリブデン酸、硫化モリブデン等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

かかる金属化合物のなかでも、タングステン金属、ホウ化タングステン、モリブデン金属が特に好ましい。また、これら金属化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。また、粒径の細かい金属化合物を用いることが、触媒である金属酸化物の調製をより容易にするという点で好ましい。

【 0 0 2 0 】

かかるタングステン化合物と過酸化水素とを反応させることにより、タングステン酸化物が調製される。過酸化水素としては、通常水溶液として用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。取扱いがより容易であるという点で、過酸化水素水溶液を用いることが好ましい。過酸化水素水溶液もしくは有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面等を考慮すると、実用的には1～60重量%である。過酸化水素水溶液は、通常市販のものをそのまま

もしくは必要に応じて、希釈、濃縮等により濃度調整を行なった後用いればよく、また過酸化水素の有機溶媒溶液は、例えば過酸化水素水溶液を有機溶媒で抽出処理する、もしくは有機溶媒の存在下に蒸留処理する等の手段により、調製することができる。

【 0 0 2 1 】

タングステン酸化物を調製する際の過酸化水素の使用量は、タングステン化合物に対して、通常3モル倍以上、好ましくは5モル倍以上であり、その上限は特がない。

【 0 0 2 2 】

タングステン化合物と過酸化水素との反応は、通常水溶液中で実施される。もちろん例えばジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒、例えばtert-ブタノール等の第三級アルコール系溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒等の有機溶媒中または該有機溶媒と水との混合溶媒中で実施してもよい。

【 0 0 2 3 】

タングステン酸化物の調製時の調製温度は、通常-10～100℃である。

【 0 0 2 4 】

タングステン化合物と過酸化水素とを、水中もしくは有機溶媒中で反応させることにより、金属化合物の全部もしくは一部が溶解し、金属酸化物を含む均一溶液もしくは懸濁液を調製することができるが、該金属酸化物を、例えば濃縮処理等により調製液から取り出して、触媒として用いてもよいし、該調製液をそのまま触媒として用いてもよい。

【 0 0 2 5 】

タングステン化合物と過酸化水素との接触効率を向上させるため、タングステン酸化物調製液中でタングステン化合物が十分分散するよう攪拌しながら反応を行うことが好ましい。またタングステン化合物と過酸化水素の接触効率を高め、金属酸化物調製時の制御をより容易にするという点で、例えば粉末状のタングステン化合物等粒径の小さなタングステン化合物を用いることが好ましい。

【0026】

続いて、上記で得られた金属酸化物触媒と、三級アミン類、三級アミンオキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種（以下、アミン類と略記する。）と、リン酸類の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させて、エポキシド類を製造する方法について説明する。

【0027】

前記のとおり、金属酸化物を含む調製液をそのまま触媒として用いてもよいし、該調製液から、金属酸化物を取り出し、触媒として用いてもよい。

【0028】

金属酸化物触媒の使用量は、金属として、オレフィン類に対して、通常0.001~0.95モル倍、好ましくは0.005~0.1モル倍である。

【0029】

三級アミン類としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ（n-プロピル）アミン、トリイソプロピルアミン、トリ（n-ブチル）アミン、トリイソブチルアミン、トリ（n-ペンチル）アミン、トリ（n-ヘキシル）アミン、トリ（n-ヘプチル）アミン、トリ（n-オクチル）アミン、トリ（n-ノニル）アミン、トリ（n-デシル）アミン、トリ（n-ドデシル）アミン、トリ（n-テトラデシル）アミン、トリ（n-ヘキサデシル）アミン、トリ（n-オクタデシル）アミン、ジメチルエチルアミン、ジメチル（n-プロピル）アミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジメチル（n-ブチル）アミン、ジメチルイソブチルアミン、ジメチル（n-ペンチル）アミン、ジメチル（n-ヘキシル）アミン、ジメチル（n-ヘプチル）アミン、ジメチル（n-オクチル）アミン、ジメチル（n-ノニル）アミン、ジメチル（n-デシル）アミン、ジメチル（n-ウンデシル）アミン、ジメチル（n-ドデシル）アミン、ジメチル（n-テトラデシル）アミン、ジメチル（n-ヘキサデシル）アミン、ジメチル（n-オクタデシル）アミン、

【0030】

メチルジエチルアミン、ジ（n-プロピル）メチルアミン、ジイソプロピルメチ

ルアミン、ジ（*n*-ブチル）メチルアミン、ジイソブチルメチルアミン、ジ（*n*-ペンチル）メチルアミン、ジ（*n*-ヘキシル）メチルアミン、ジ（*n*-ヘプチル）メチルアミン、ジ（*n*-オクチル）メチルアミン、ジ（*n*-ノニル）メチルアミン、ジ（*n*-デシル）メチルアミン、ジ（*n*-ドデシル）メチルアミン、ジ（*n*-テトラデシル）メチルアミン、ジ（*n*-ヘキサデシル）メチルアミン、ジ（*n*-オクタデシル）メチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジ（*n*-ブチル）ベンジルアミン、ジ（*n*-ヘキシル）ベンジルアミン、ジ（*n*-オクチル）ベンジルアミン、ジ（*n*-デシル）ベンジルアミン、ジ（*n*-ドデシル）ベンジルアミン、ジ（*n*-オクタデシル）ベンジルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジ（*n*-ブチル）アニリン、*N,N*-ジ（*n*-ヘキシル）アニリン、*N,N*-ジ（*n*-オクチル）アニリン、*N,N*-ジ（*n*-デシル）アニリン、*N,N*-ジ（*n*-ドデシル）アニリン、*N,N*-ジ（*n*-オクタデシル）アニリン、

【0031】

N-メチルモルホリン、*N*-（*n*-ブチル）モルホリン、*N*-（*n*-ヘキシル）モルホリン、*N*-（*n*-オクチル）モルホリン、*N*-（*n*-デシル）モルホリン、*N*-（*n*-ドデシル）モルホリン、*N*-（*n*-ヘキサデシル）モルホリン、*N*-（*n*-オクタデシル）モルホリン、*N*-メチルピロリジン、*N*-（*n*-ブチル）ピロリジン、*N*-（*n*-ヘキシル）ピロリジン、*N*-（*n*-オクチル）ピロリジン、*N*-（*n*-デシル）ピロリジン、*N*-（*n*-ドデシル）ピロリジン、*N*-（*n*-ヘキサデシル）ピロリジン、*N*-（*n*-オクタデシル）ピロリジン、*N*-メチルピペリジン、*N*-（*n*-ブチル）ピペリジン、*N*-（*n*-ヘキシル）ピペリジン、*N*-（*n*-オクチル）ピペリジン、*N*-（*n*-デシル）ピペリジン、*N*-（*n*-ドデシル）ピペリジン、*N*-（*n*-ヘキサデシル）ピペリジン、*N*-（*n*-オクタデシル）ピペリジン等が挙げられる。

【0032】

三級アミノオキシド類としては、前記三級アミン類のアミノ基を構成する窒素原子が酸化された、例えばトリメチルアミン *N*-オキシド、トリエチルアミン *N*-オキシド、*N*-メチルモルホリン *N*-オキシド等が挙げられる。

【0033】

含窒素芳香族類としては、芳香環を構成する炭素原子のうちの少なくとも一つの炭素原子が窒素原子に置き換わった、例えばピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、4-エチルピリジン、4-(n-ブチル)ピリジン、4-(1-ヘキシル)ピリジン、4-(1-ヘキシル)ピリジン、4-(1-オクチルピリジン)、4-(1-ノニル)ピリジン、4-(5-ノニル)ピリジン、4-(1-デシル)ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-[ジ(n-ヘキシル)アミノ]ピリジン、ピコリン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸等のピリジン類等が挙げられ、含窒素芳香族N-オキシド類としては、前記含窒素芳香族類の芳香環を構成する窒素原子が酸化された、例えばピリジン N-オキシド等ピリジンN-オキシド類等が挙げられる。

【0034】

かかるアミン類の使用量は、金属酸化物に対して、通常1モル倍以上であり、その上限は特にないが、あまり多すぎても経済的に不利になるため、実用的には、金属酸化物に対して、10モル倍以下である。

【0035】

かかるアミン類は、上記した金属酸化物の調製の際に予め加えておいてもよい。

【0036】

リン酸類としては、例えばリン酸、例えばリン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム等のリン酸アルカリ金属塩、例えばピロリン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等のリン酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。かかるリン酸類のうち、水和物が存在するものは、水和物を用いてもよい。

【0037】

かかるリン酸類の使用量は、金属酸化物に対して、通常0.1~10モル倍、好ましくは0.2~2モル倍である。

【0038】

かかるリン酸類は、上記した金属酸化物の調製の際に予め加えておいてもよい。

【0039】

過酸化水素は、通常水溶液として用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。取扱いがより容易であるという点で、過酸化水素水溶液を用いることが好ましい。過酸化水素水溶液もしくは有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面等を考慮すると、実用的には1～60重量%である。過酸化水素水溶液は、通常市販のものをそのままもしくは必要に応じて、希釈、濃縮等により濃度調整を行なった後用いればよく、また過酸化水素の有機溶媒溶液は、例えば過酸化水素水溶液を有機溶媒で抽出処理する、もしくは有機溶媒の存在下に蒸留処理する等の手段により、調製することができる。

【0040】

過酸化水素の使用量は、オレフィン類に対して、通常0.8モル倍以上、好ましくは1モル倍以上であり、その上限は特にないが、あまり多すぎても経済的に不利になりやすいため、実用的には、オレフィン類に対して、5モル倍以下、好ましくは3モル倍以下である。

【0041】

金属酸化物、アミン類およびリン酸類の存在下に、オレフィン類と過酸化水素との反応が行われるが、かかる反応は、無溶媒で行ってもよいし、水溶媒中もしくは有機溶媒中で行ってもよい。有機溶媒としては、例えばジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジグライム等のエーテル系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒、例えばtert-ブタノール等の第三級アルコール系溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。かかる溶媒の使用量は特に制限されない。

【0042】

本反応は、通常金属酸化物触媒、アミン類、リン酸類、オレフィン類および過酸化水素を接触、混合させることにより行われるが、例えば金属化合物、アミン類、リン酸類、オレフィン類および過酸化水素を接触、混合させて、金属酸化物触媒の調製操作と、オレフィン類と過酸化水素との反応を、同時に行ってもよい。

【0043】

反応温度は、通常 $-10\sim 130^{\circ}\text{C}$ であり、通常常圧条件下で実施されるが、減圧あるいは加圧条件下で実施してもよい。

【0044】

反応の進行と共に、エポキシド類が生成するが、かかる反応の進行は、例えばガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、NMR、IR等の通常の分析手段により確認することができる。

【0045】

反応終了後、反応液をそのままもしくは必要に応じて残存する過酸化水素を、例えば亜硫酸ナトリウム等の還元剤で分解した後、濃縮処理、晶析処理等することにより、目的とするエポキシド類を取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および／または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、エポキシド類を取り出すこともできる。取り出したエポキシド類は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ、再結晶等通常の精製方法によりさらに精製してもよい。

【0046】

かくして得られるエポキシド類としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、4, 4-ジメチル-1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、3, 3-ジメチル-1, 2-エポキシブタン、シクロペンチルエチレンオキシド、シクロヘキシルエチレンオキシド、3-シクロヘキシル-1, 2-エポキシプロパン、スチレンオキシド、4-(tert-ブチル)スチレンオキシド、3-フェニル-1, 2-エポキシプロパン、4-メトキシスチレンオキシド、サフロールオキシド、3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(3, 4-ジメトキシフェニル)-1, 2-エポキシプロ

パン、2, 3-エポキシブタン、2-メチル-1, 2-エポキシプロパン、2-メチル-1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシペンタン、2, 3-エポキシヘキサン、2-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘプタン、3, 4-エポキシヘプタン、2, 3-エポキシオクタン、3, 4-エポキシオクタン、4, 5-エポキシオクタン、2, 3-エポキシノナン、

【0047】

2-メチル-1, 2-エポキシノナン、3, 4-エポキシノナン、4, 5-エポキシノナン、5, 6-エポキシデカン、2-メチル-1, 2-エポキシウンデカン、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、4-メチルシクロヘキセンオキシド、シクロヘプテンオキシド、シクロオクテンオキシド、シクロデセンオキシド、シクロドデセンオキシド、 β -メチルスチレンオキシド、スチルベンオキシド、イソサフロールオキシド、1-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1, 2-エポキシプロパン、 β -ピネンオキシド、ノルボルネンオキシド、2-メチル-2, 3-エポキシブタン、2-メチル-2, 3-エポキシペンタン、2-メチル-2, 3-エポキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 3-エポキシヘキサ-4-エン、2-メチル-2, 3-エポキシヘプタン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロペンタン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-(tert-ブチル)-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-イソプロピル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、2-カレンオキシド、3-カレンオキシド、 α -ピネンオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタン、2, 3, 4-トリメチル-2, 3-エポキシペンタン等が挙げられる。

【0048】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、分析はガスクロマトグラフィにより行った。

【0049】

実施例1

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水19.2gを仕込み、内温50℃で15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物0.2gを添加して3分攪拌し、これに、シクロオクテン4.4gおよびトリ（*n*-デシル）アミン0.42gからなる溶液を仕込み、内温60℃で2時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。シクロオクテンオキシドの収率は、89%であった（シクロオクテン基準）。

【0050】

実施例2

実施例1において、タングステン金属0.15gに代えてホウ化タングステン0.16gを用いた以外は、実施例1と同様に実施して、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。シクロオクテンオキシドの収率は、88%であった（シクロオクテン基準）。

【0051】

実施例3

実施例1において、タングステン金属0.15gに代えて炭化タングステン0.16gを用いた以外は、実施例1と同様に実施して、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。シクロオクテンオキシドの収率は、91%であった（シクロオクテン基準）。

【0052】

実施例4

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水19.2gを仕込み、内温50℃で15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物0.2gを添加して3分攪拌し、これに、1-オクテン4.5gおよびトリ（*n*-デシル）アミン0.42gからなる溶液を仕込み、内温60℃で3時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、1,2-エポキシオクタンを含む有機層を得た。1,2-

エポキシオクタンの収率は、28%であった（1-オクテン基準）。

【0053】

比較例 1

実施例 4 において、リン酸三ナトリウム・12水和物 0.2 g を用いない以外は、実施例 4 と同様に実施したところ、1, 2-エポキシオクタンを含む有機層が得られたが、1, 2-エポキシオクタンの収率は、8%であった（1-オクテン基準）。

【0054】

実施例 5

還流冷却管を付した 100 mL シュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属 0.15 g および 30 重量%過酸化水素水 19.2 g を仕込み、内温 50℃ で 15 分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸 0.05 g を添加して 3 分攪拌し、これに、シクロオクテン 4.4 g および 4-(5-ノニル)ピリジン 0.16 g からなる溶液を仕込み、内温 60℃ で 2 時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。シクロオクテンオキシドの収率は、77%であった（シクロオクテン基準）。

【0055】

比較例 2

実施例 5 において、リン酸 0.05 g を用いない以外は実施例 5 と同様に実施することにより、シクロオクテンオキシドを含む有機層が得られたが、シクロオクテンオキシドの収率は、7%であった（シクロオクテン基準）。

【0056】

実施例 6

還流冷却管を付した 100 mL シュレンク管を窒素置換し、室温で、モリブデン金属 0.074 g および 30 重量%過酸化水素水 19.2 g を仕込み、常温で 2 分攪拌し、モリブデン酸化物調製液を得た。該調製液に、リン酸 0.05 g を添加して 3 分攪拌し、これに、シクロオクテン 4.4 g および 4-(5-ノニル)ピリジン 0.16 g からなる溶液を仕込み、内温 60℃ で 2 時間攪拌、保持し

、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。シクロオクテンオキシドの収率は、85%であった（シクロオクテン基準）。

【0057】

【発明の効果】

本発明によれば、入手が容易タングステン金属、ホウ化タングステン等のタングステン化合物と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物と、三級アミン類、三級アミノキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、リン酸類の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることにより、クロロホルム等の環境面や労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いることなく、エポキシド類が得られるため、工業的に有利である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いなくとも、オレフィン類から、エポキシド類を製造することができる方法を提供すること。

【解決手段】 タングステン金属、モリブデン金属、タングステンと第IIIB族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIB族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物触媒と、三級アミン類、三級アミンオキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、リン酸類の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることを特徴とするエポキシド類の製造法。

【選択図】 なし

特2002-032558

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社